

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-230173

(43)Date of publication of application : 22.08.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/64  
C09K 11/08  
C09K 11/59  
C09K 11/78  
G09F 9/313  
H01J 9/227  
H01J 11/00  
H01J 11/02

(21)Application number : 11-033492

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1999

(72)Inventor : MIYASHITA KANAKO  
KADO HIROYUKI

### (54) PRODUCTION OF FLUOPHOR FOR PLASMA DISPLAY, PRODUCTION OF PLASMA DISPLAY PANEL, AND THE RESULTANT PLASMA DISPLAY PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject fluophor having high luminous efficiency even with small particle size by synthesizing fluophor powder which is then converted to microparticles.

SOLUTION: This fluophor is obtained by synthesizing fluophor powder (pref. blue-color fluophor of the formula  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ , green-color fluophor of the formula  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ , or red-color fluophor of the formula  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ) which is then converted to microparticles. For example, the blue-color fluophor is synthesized, pref. by burning fluophor materials (e.g. barium carbonate, magnesium carbonate, aluminum oxide, and europium oxide) at  $\geq 1,300^\circ\text{C}$ . In the conversion to microparticles as mentioned above, the average size of the fluophor in the form of the final microparticles is pref.  $\leq 0.8\ \mu\text{m}$ , more pref.  $\leq 0.4\ \mu\text{m}$  ( $\mu\text{m}$  the average size of the secondary particles of the fluophor synthesized pref.  $\geq 5.0\ \mu\text{m}$ ).

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.12.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-230173

(P2000-230173A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000. 8. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64	CPM 4 H 0 0 1
11/08		11/08	A 5 C 0 2 8
			B 5 C 0 4 0
11/59	C P R	11/59	C P R 5 C 0 9 4
11/78	C P B	11/78	C P B
審査請求 有 請求項の数30 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-33492

(22) 出願日 平成11年2月10日 (1999. 2. 10)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 宮下 加奈子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 加道 博行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100090446

弁理士 中島 司朗 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法、プラズマディスプレイパネルの製造方法およびプラズマディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】 反射特性の優れた蛍光体膜を形成し、蛍光体発光の取り出し効率を上げることで、輝度および発光効率の高いプラズマディスプレイパネルを提供する。

【解決手段】 蛍光体焼成後に小粒子化過程を設けることで、凝集粒子を解砕または粒子を粉碎し、充填率および反射特性の高い蛍光体膜を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蛍光体粉末を合成する第一の工程と、前記蛍光体粉末を小粒子化する第二の工程とからなることを特徴とするプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 2】 青色蛍光体の製造方法であって、第一の工程で 1300℃以上の温度で蛍光体原料を焼成し青色蛍光体を合成する過程を有することを特徴とする請求項 1 記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 3】 青色蛍光体とは、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  であることを特徴とする請求項 2 に記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 4】 緑色蛍光体の製造方法であって、第一の工程で 1000℃以上の温度で焼成し緑色蛍光体を合成する過程を有することを特徴とする請求項 1 記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 5】 緑色蛍光体とは、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  であることを特徴とする請求項 4 に記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 6】 赤色蛍光体の製造方法であって、第一の工程で 1200℃以上の温度で蛍光体原料を焼成し赤色蛍光体を合成する過程を有することを特徴とする請求項 1 記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 7】 赤色蛍光体とは、 $\text{Y}_x\text{O}_3:\text{Eu}$  あるいは  $(\text{Y}_x, \text{Gd}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Eu}$  であることを特徴とする請求項 6 に記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 8】 第一の工程で合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径  $A\ \mu\text{m}$  に対し、第二の工程の後、前記蛍光体の平均粒径が  $0.8A\ \mu\text{m}$  以下となることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 9】 第一の工程で合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径  $A\ \mu\text{m}$  に対し、第二の工程の後、前記蛍光体の平均粒径が  $0.6A\ \mu\text{m}$  以下となることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 10】 第一の工程で合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径  $A\ \mu\text{m}$  に対し、第二の工程の後、前記蛍光体の平均粒径が  $0.4A\ \mu\text{m}$  以下となることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 11】 第一の工程で、合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径が  $3.5\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、8、9、10 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 12】 第一の工程で、合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径が  $5.0\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、8、9、10 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 13】 第一の工程で、合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径が  $3.0\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1、4、5、8、9、10 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 14】 第一の工程で、合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径が  $5.0\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1、4、5、8、9、10 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 15】 第一の工程で、合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径が  $3.0\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 6、7 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 16】 第一の工程で、合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径が  $5.0\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 6、7 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 17】 第二の工程後に得られた蛍光体の二次粒子の平均粒径の  $1/3$  以下の粒径を有する蛍光体を、分級により取り除くことを特徴とする請求項 1 から 16 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 18】 二次粒子の粒径とは、コールターカウンタ法により測定したものであることを特徴とする請求項 8 から 17 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 19】 第一の工程で合成した蛍光体の一次粒子の粒径  $B\ \mu\text{m}$  に対し、第二の工程の後、前記蛍光体の粒径が  $0.8B\ \mu\text{m}$  以下となることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 20】 第一の工程で合成した蛍光体の一次粒子の粒径  $B\ \mu\text{m}$  に対し、第二の工程の後、前記蛍光体の粒径が  $0.6B\ \mu\text{m}$  以下となることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 21】 第一の工程で合成した蛍光体の一次粒子の粒径  $B\ \mu\text{m}$  に対し、第二の工程の後、前記蛍光体の粒径が  $0.4B\ \mu\text{m}$  以下となることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 22】 第一の工程で、合成した青色蛍光体の一次粒子の粒径が  $1.0\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、19、20、21 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 23】 第一の工程で、合成した青色蛍光体の一次粒子の粒径が  $1.5\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、19、20、21 のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項 24】 第一の工程で、合成した緑色蛍光体の一次粒子の粒径が  $2.0\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする

る請求項1、4、5、19、20、21のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項25】 第一の工程で、合成した緑色蛍光体の一次粒子の粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1、4、5、19、20、21のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項26】 第一の工程で、合成した赤色蛍光体の一次粒子の粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1、6、7、19、20、21のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項27】 第一の工程で、合成した赤色蛍光体の一次粒子の粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1、6、7、19、20、21のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項28】 一次粒子の粒径とは、空気透過法により測定したものであることを特徴とする請求項19から27のいずれかに記載のプラズマディスプレイ用蛍光体の製造方法。

【請求項29】 蛍光体インクを微細ノズルから吐出させ隔壁間に充填させる蛍光体膜の形成方法であって、請求項1から28のいずれかに記載の蛍光体粉末を用いて5000cps以上の粘度を有する蛍光体インクを塗布することを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項30】 プラズマディスプレイパネルの蛍光体膜において、請求項1から28のいずれかに記載の蛍光体粉末を用いることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高効率で発光する蛍光体の製造方法および文字または画像表示用のカラーテレビジョン受像機やディスプレイ等に使用する希ガス放電発光を利用したプラズマディスプレイパネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 以下では、従来のプラズマディスプレイパネルについて図面を参照しながら説明する。図4は交流型(AC型)のプラズマディスプレイパネルの概略を示す断面図である。図4において、41はフロントカバープレート(前面ガラス基板)であり、この前面ガラス基板41上に表示電極42が形成されている。さらに、表示電極42が形成されているフロントカバープレート41は、誘電体ガラス層43及び酸化マグネシウム(MgO)誘電体保護層44により覆われている(例えば特開平5-342991号公報参照)。

【0003】 また、45は背面ガラス基板(バックプレート)であり、この背面ガラス基板45上には、アドレス電極46および隔壁47、蛍光体層(50~52)が設けられており、49が放電ガスを封入する放電空間と

なっている。前記蛍光体層はカラー表示のために、赤50、緑51、青52の3色の蛍光体層が順に配置されている。上記の各蛍光体層(50~52)は、放電によって発生する波長の短い紫外線(波長147nm)により励起発光する。

【0004】 蛍光体層50~52を構成する蛍光体としては、一般的に以下の材料が用いられている。

青色蛍光体:  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$

緑色蛍光体:  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  または  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$

赤色蛍光体:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  または  $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}$

各色蛍光体は以下のようにして作製できる。

【0005】 青色蛍光体( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ )は、まず、炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、炭酸マグネシウム( $\text{MgCO}_3$ )、酸化アルミニウム( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )をBa、Mg、Alの原子比で1対1対10になるように配合する。次にこの混合物に対して所定量の酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )を添加する。そして、適量のフラックス( $\text{AlF}_3$ 、 $\text{BaCl}_2$ )と共にボールミルで混合し、 $1400^\circ\text{C}\sim 1650^\circ\text{C}$ で所定時間(例えば、0.5時間)、還元雰囲気( $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 中)で焼成して得る。

【0006】 赤色蛍光体( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ )は、原料として水酸化イットリウム $\text{Y}_2(\text{OH})_3$ と硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )とY、Bの原子比1対1になるように配合する。次に、この混合物に対して所定量の酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )を添加し、適量のフラックスと共にボールミルで混合し、空气中 $1200^\circ\text{C}\sim 1450^\circ\text{C}$ で所定時間(例えば1時間)焼成して得る。

【0007】 緑色蛍光体( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ )は、原料として酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )をZn、Siの原子比2対1になるように配合する。次にこの混合物に所定量の酸化マンガン( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )を添加し、ボールミルで混合後、空气中 $1200^\circ\text{C}\sim 1350^\circ\text{C}$ で所定時間(例えば0.5時間)焼成して得る。上記製法で作製された蛍光体粒子をふるい分けすることにより、所定の粒径分布を有する蛍光体材料を得る。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従来プラズマディスプレイパネルとして開発されてきたパネルの輝度は、40インチのNTSCパネル(セル数が $640\times 480$ でセルピッチが $0.43\text{mm}\times 1.29\text{mm}$ 、1セル面積約 $0.55\text{mm}^2$ )で約 $250\text{cd}/\text{m}^2$ であった(例えば、機能材料1996年2月号Vol.16、No.2、ページ7)。

【0009】 これに対して従来のCRTでは、 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 程度の輝度を得ることが可能とされている。近年、期待されているフルスペックのハイビジョンテレビの画素レベルは、画素数が $1920\times 1125$ とな

り、セルピッチも42インチクラスで0.15mm×0.48mmで1セルの面積は0.072mm<sup>2</sup>の細かさになる。

【0010】ここで放電空間から発生する紫外線の放射効率は放電空間が小さくなるに従って悪くなる。この結果、42インチのハイビジョンテレビ用のPDPを従来通りのセル構成で作製した場合、パネル発光効率が、NTSCの場合に比べて1/7～1/8程度になり、0.15～0.17lm/W程度に低下する。以上のように、プラズマディスプレイパネルでハイビジョンのような画素の小さなテレビを作製するにあたり、現行のNTSC並の明るさにしようと思えば、輝度を大幅に向上させなければならないという課題が存在する。

【0011】輝度を向上させる方法として、蛍光体膜の反射率を向上させ、発生した可視光をできるだけ前面側に有効に取り出すことが挙げられる。そのためには、蛍光体の粒径を小さくして蛍光体膜の反射層を増やし反射率を高める方法とが挙げられる。しかし、小さい粒径の蛍光体（特に粒径3μm以下）を得るためには蛍光体合成時の温度を下げたり高温時の時間を短縮したりすることが必要となる。この場合、合成された蛍光体は結晶性の良好なものを得られず、発光効率を低下させる原因となる。従って従来の製造方法では、粒径を小さくする程、発光効率が低下する傾向になってしまい、3μm以下の十分な小粒子化が不可能であった。

【0012】また、従来蛍光体膜の形成方法として微細ノズルから蛍光体粉末とタービネオール等の溶剤とエチルセルロース等の樹脂とからなる蛍光体インクを吐出させ、隔壁間隔に蛍光体を流し込む方法があるが、この方法では微細ノズルから蛍光体インクを吐出させるために、低粘度である方が低い吐出圧で安定して塗布することが可能である。ところが低粘度のインクでは蛍光体粒子の粒度分布に広がりがある場合、より小粒径のものがインク中の沈降速度が遅いため浮遊し、乾燥または焼成後も蛍光体膜の最上層に局在する。小粒子蛍光体は比表面積が大きいため、表面の結晶欠陥による輝度劣化が生じやすい。そのため、合成した蛍光体を粉碎する際に生じた結晶欠陥の非常に多い微小粒子が真空紫外光を吸収しやすい膜表面に局在している蛍光体膜では、パネル輝度が低下するという課題がある。

【0013】そこで本発明は、蛍光体の製造方法を改良することによって粒径が小さくても良好な発光効率を持つ蛍光体を作製し、この蛍光体を用いた蛍光体膜により、比較的高い発光効率で動作するプラズマディスプレイパネルを提供することを目的とするものである。また本発明は、蛍光体の塗布方法を改良することによって、粒径が小さく粒度分布に広がりを持つ蛍光体粉末を含むペーストを高い充填率で形成し、比較的高い発光効率で動作するプラズマディスプレイパネルを提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の蛍光体の製造方法は、少なくとも所定の製造方法で蛍光体を合成する第一の工程と、合成した蛍光体粒子の粒径を小さくする第二の工程とからなることを特徴とする。本製造方法では、所望の粒径よりも大きな蛍光体を合成した後に所望の粒径に粉碎するために、最初から所望の粒径の蛍光体を得る場合よりも結晶性のよいものが得られ、粒子径を小さくしても発光効率があまり低下しない蛍光体を得られる。

【0015】また、この製造方法で作製された蛍光体を用いた蛍光体膜を有するプラズマディスプレイパネルでは、蛍光体の粒径が小さいために蛍光体膜の可視光反射率が高くなり発光した光を有効にパネル前面に取り出すことが可能となり、発光効率の高いプラズマディスプレイパネルが得られる。なお、この製造方法で作製された蛍光体を用いて背面ガラス基板上にノズル噴霧法で塗布する際には、ペースト粘度を高くすることで粉碎されたことによる結晶欠陥を有する蛍光体の局在を防ぎ、輝度劣化の少ない発光を取り出すことが可能となる。

【0016】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）以下、本発明の第一の実施の形態におけるプラズマディスプレイパネルについて説明する。図1は、本発明の一実施の形態における交流面放電型プラズマディスプレイパネルの概略を示す断面図である。図1では、セルが1つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてPDPが構成されている。

【0017】このPDPは、前面ガラス基板（フロントカバープレート）11上に表示電極12と誘電体ガラス層13、保護層14が配された前面パネルと、背面ガラス基板（バックプレート）15上にアドレス電極16、可視光反射層17、隔壁18および蛍光体層19が配された背面パネルとを張り合わせ、前面パネルと背面パネル間に形成される放電空間内に放電ガスが封入された構成となっており、以下に示すように作製される。

【0018】（前面パネルの作製）前面パネルは、前面ガラス基板11上に表示電極12を形成し、その上を誘電体ガラス層13で覆い、更に誘電体ガラス層13の表面に保護層14を形成することによって作製する。本実施の形態では、表示電極12は銀電極であって、銀電極用のペーストをスクリーン印刷した後に焼成する方法で形成する。また、誘電体ガラス層13は、スクリーン印刷法と焼成によって、約20μmの膜厚に形成した。次に上記の誘電体ガラス層13上にCVD法（化学蒸着法）にて1.0μmの酸化マグネシウム（MgO）の保護層14を形成した。

【0019】（背面パネルの作製）背面ガラス基板15上に、銀電極用のペーストをスクリーン印刷しその後焼成する方法によってアドレス電極16を形成し、その上

にスクリーン印刷法と焼成によって $TiO_2$ 粒子と誘電体ガラスからなる可視光反射層17と、同じくスクリーン印刷をくり返し行なった後焼成することによって得られたガラス製の隔壁18を所定のピッチで作成する。

【0020】これらの隔壁18に挟まれた各空間内に、赤色蛍光体、緑色蛍光体、青色蛍光体の中の1つをスクリーン印刷法により配設することによって蛍光体層19を形成する。この蛍光体層19に用いる蛍光体材料および製造方法については後で詳述する。尚、本実施の形態では、40インチクラスのハイビジョンテレビに合わせて、隔壁の高さは0.1~0.15mmとし、隔壁ピッチは0.15~0.3mmとした。またバックカバー面および隔壁側面に形成した蛍光体層19は5~50 $\mu m$ とした。

【0021】(パネル張り合わせによるPDPの作製)次に、このように作製した前面パネルと背面パネルとを封着用ガラスを用いて前面パネルと表示電極とアドレス電極が直交するように張り合せると共に、隔壁18で仕切られた放電空間内を高真空に排気した後、所定の組成の放電ガスを所定の圧力で封入することによってPDP

を作製する。

【0022】なお、本実施の形態では、放電ガスにおけるXeの含有量を5体積%とし、封入圧力を500~800 Torrの範囲に設定した。

(蛍光体材料および製造方法について) 蛍光体膜を構成する蛍光体材料の組成としては、一般的にPDPの蛍光体層に使用されているものを用いることができる。その具体例としては、金属含有化合物を所定の条件で焼成することによって作製した、

青色蛍光体:  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$

緑色蛍光体:  $Zn_2SiO_4:Mn$

赤色蛍光体:  $Y_2O_3:Eu$  または  $(Y,Gd)BO_3$  を挙げることができる。

【0023】ここでは、最終的に蛍光体層の形成に用いるものよりも大きめ蛍光体粉末を合成する第一の工程と、前記蛍光体粉末を小粒子化する第二の工程とによって蛍光体を製造する。つまり、第一の工程で最終的に蛍光体層の形成に用いるものよりも大きめの粒子を作製し、これを第二の工程で小粒子化することにより最終的に蛍光体層の形成に用いる蛍光体の粒子径に調整する。

【0024】このように第一工程と第二工程とを経て作製される蛍光体は、第一工程で結晶性に優れた大きめの粒子に成長されたものが小粒子化されたものであるもので、合成した蛍光体粉末を小粒子にする際には結晶欠陥が生じるが、この小粒子化することによる輝度劣化の影響は打ち消され、第一の工程で粒子を大きく形成したことによる効果が現れる。従って、輝度を低下させることなく小粒子(粒子径3 $\mu m$ 以下)の蛍光体が得られるので、蛍光体層を形成したときに膜充填率が上がることの効果が得られる。即ち、本実施の形態のようにして作製

した蛍光体では、粉碎という工程を得ることなく初めから小粒子に作製した場合と比べて、蛍光体の輝度(発光強度)が高いため、蛍光体層として成膜したときに高い充填密度に設定できることによる輝度向上効果が十分に得られる。

【0025】第二工程で行う小粒子化処理は、ボールミル、ジェットミル、クラッシュ等で実施できるが、小粒子化の程度が輝度の高い蛍光体を得られるか否かを大きく左右する。そして、この小粒子化の程度は、第一工程で得られる蛍光体の粒子の大きさ(結晶の成長の度合い)によって規定される。即ち、第一工程で、より高温(1600℃~1800℃)で或いは同じ温度でもより長時間、焼成することにより、結晶がより成長しより大きな粒子(二次粒子の平均粒子径5 $\mu m$ 以上)を作製した場合には、一次粒子を粉碎するくらいにまで、力を粒子にかけて粉碎することにより小粒子化を行うことができる。

【0026】一方、第一工程で、比較的低温(1500℃未満)で或いは同じ温度でもより短時間、焼成することにより、結晶の成長が比較的乏しく比較的小さい粒子(二次粒子の平均粒子径3.5 $\mu m$ 程度)を作製した場合には、二次粒子を解す程度に力を粒子にかけて小粒子化を行うことが好ましい。これは、同じ小粒子にするにしても、弱い力で解すほうが結晶欠陥が生じ難いからである。

【0027】ここで、「一次粒子」とは、1グレイからなる微小粒子を意味し、「二次粒子」とは、1次粒子が複数個凝集してなる凝集塊を意味する。より具体的に小粒子化の程度は、第一の工程で合成した蛍光体の二次粒子の平均粒径A $\mu m$ とすると、これに対し第二の工程の後、前記蛍光体の二次粒子の平均粒径が0.8A $\mu m$ 以下となるようにAの値を設定し粉碎することが好ましい。より好ましくは第二工程後の蛍光体の二次粒子の平均粒径が0.6A $\mu m$ 以下となるようにAの値を設定し粉碎する。また、第二の工程の後前記蛍光体の平均粒径が0.4A $\mu m$ 以下となるようにAの値を設定し粉碎することがより一層好ましい。なお、二次粒子の平均粒子径は、コールターカウンタ法によって測定した値である。

【0028】ここで、第二の工程後に得られた蛍光体を分級することにより、二次粒子平均粒径の1/3以下の粒径を有する蛍光体を取り除くことが好ましい。蛍光体粒子を均一なものとするので、蛍光体層を形成したときの輝度を高めるためである。次に、第一工程における上記組成の蛍光体の作製方法を以下に説明する。

【0029】まず、蛍光体は従来例と同様の手法で合成した。青色蛍光体( $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ )は、まず、炭酸バリウム( $BaCO_3$ )、炭酸マグネシウム( $MgCO_3$ )、酸化アルミニウム( $\alpha-Al_2O_3$ )をBa、Mg、Alの原子比で1対1対10になるように配合する。次にこの混合物に対して所定量の酸化ユーロ

ビウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) を添加する。そして、適量のフラックス ( $\text{AlF}_3$ ) と共にボールミルで混合し、 $1300^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$  で所定時間 (例えば、0.5時間)、還元雰囲気 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  中) で焼成して得る。

【0030】赤色蛍光体 ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ ) は、原料として水酸化イットリウム  $\text{Y}_2(\text{OH})_3$  と硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) と Y, B の原子比 1対1 になるように配合する。次に、この混合物に対して所定量の酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) を添加し、適量のフラックスと共にボールミルで混合し、空气中  $1200^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$  で所定時間 (例えば1時間) 焼成して得る。

【0031】緑色蛍光体 ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}$ ) は、原料として酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) を Zn, Si の原子比 2対1 になるように配合する。次にこの混合物に所定量の酸化マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) を添加し、ボールミルで混合後、空气中  $1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$  で所定時間 (例えば0.5時間) 焼成して得る。このようにして合成される蛍光体は、最終的に蛍光体層の形成に用いる蛍光体の粒子の大きさよりも大きめに造られる。

【0032】この第一工程で合成される蛍光体は、結晶を十分に成長させるという観点から、 $3.5\mu\text{m}$  以上が好ましく、 $5.0\mu\text{m}$  以上であることがより好ましい。なお、蛍光体としては、上記蛍光体だけでなく  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Mn}$  や ( $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}$ )  $\text{BO}_3 : \text{Eu}$  など PDP に一般的に用いられている蛍光体でも同様の効果が得られる。

【0033】ここで、上記説明では、輝度向上の効果が得られる有効な蛍光体の作製法について、第一工程で得られる蛍光体の粒子径と第二工程で得られる蛍光体の粒子径との関係から、二次粒子の粒子径によって規定したが、第二工程で大きい力を加えて一次粒子を粉砕する場合には、一次粒子でも規定できる。即ち、第一の工程で合成した蛍光体の一次粒子の平均粒径  $B\mu\text{m}$  とすれば、第二の工程の後、前記蛍光体の平均粒径が  $0.8B\mu\text{m}$  以下、 $0.6B\mu\text{m}$  以下、或いは  $0.4B\mu\text{m}$  以下となる規定することができる。

【0034】また、第一の工程で十分に結晶が成長した蛍光体を得るという観点から、第一の工程で得る青色蛍光体の一次粒子の平均粒径は大きいほど好ましく、具体的には、第二工程後の得られる蛍光体の輝度の違いから  $1.0\mu\text{m}$  以上 (青色蛍光体)、 $1.5\mu\text{m}$  以上 (青色蛍光体、赤色蛍光体)、 $2.0\mu\text{m}$  以上 (緑色蛍光体、赤色蛍光体)、 $2.5\mu\text{m}$  以上 (緑色蛍光体) と規定される。なお、一次粒子の平均粒子径は、空気透過法により測定した。

(実施の形態2) 以下、本発明の第二の実施の形態について説明する。プラズマディスプレイパネルは上記実施形態1で説明したとおりであり、蛍光体材料は実施形態1で作製したものをを用いた。本発明の特徴とする蛍光体

膜の塗布方法について図2を用いて述べる。図2は、蛍光体をノズル噴霧によって隔壁内に塗布するノズル噴霧装置30の構成を示す図である。

【0035】図2は、蛍光体層19を形成する際に用いるインキ塗布装置30の概略構成図である。先ずサーバー31内に上記したようにして製造した蛍光体粉末と、タービネオールとエチルセルロースとからなる蛍光体インクを入れ、ポンプ32の圧力で噴射装置のノズル部33から蛍光体インク34をストライプ形状の隔壁内に噴射させると同時に基板を直線状に移動させて、蛍光体ライン19を各色毎に形成する。そして、所定温度 ( $500^\circ\text{C}$  程度) で焼成して蛍光体層を完成させる。

【0036】この際、蛍光体インクが低粘度であると、粉砕により生じた結晶欠陥を多く含んだより小さな粒径の蛍光体が膜の最上層に局在するため、ここでは蛍光体インクの粘度をできるだけ高く ( $30\text{cps} \sim 50000\text{cps}$ ; 円錐平板計の粘度計にて測定 (条件: ずり速度  $20\text{sec}^{-1}$ )) することによって粒径による沈降速度の差を小さくし、粒子の局在化を防ぐようにする。高粘度になるほど微細ノズルからの吐出は困難となるが、高圧を印加することで安定した吐出が可能となる。なお、 $5000\text{cps}$  以上の粘度に設定することがより好ましい。

【0037】このように高粘度の蛍光体インクを用いてノズル噴霧法を実施することにより、ノズル噴霧法を用いた場合でも非常に小さい粒径の蛍光体が膜の最上層を覆うことによる蛍光体の量子効率の低下を回避することができる。

【0038】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例についてデータに基づいて説明する。

(実施例1) 第二の工程 (合成後の小粒子化) の効果を確認するために、青色蛍光体を粉砕する前後での粉体、および膜の発光強度、さらに膜については透過率を測定した。蛍光体は以下の手順で作製した。

【0039】炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ )、炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ )、酸化アルミニウム ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) を Ba, Mg, Al の原子比で 1対1対10 になるように配合し、この混合物に対して所定量の酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) を添加する。そして、適量のフラックス ( $\text{AlF}_3$ ) と共にボールミルで混合し、 $1500^\circ\text{C}$  で30分、還元雰囲気 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  中) で焼成し、結晶粉末を破壊することのない弱い力で凝集を軽くほぐした。この時、蛍光体の二次粒子の中心粒径は約  $3.5\mu\text{m}$  であった。ここでの二次粒子の平均粒子径は、コールターカウンター法により測定した。

【0040】また、上記製法と同じ方法で作製した蛍光体を、ボールミルを用いて粉砕しふるいにかけて分級した。この蛍光体の二次粒子の中心粒径は、 $3.0$  (粉末1)、 $2.5$  (粉末2)、 $2.0$  (粉末3)  $\mu\text{m}$  であった。これら粉末の発光強度を測定した。作製した蛍光体

の発光強度を測定した。この結果（未粉碎の粒径3.5  $\mu\text{m}$ の蛍光体粉末を基準とした換算値で）を下記表1に示す。

\*

	二次粒子の 粒径( $\mu\text{m}$ )	発光相対強度		透過率(%)
		粉体	膜(20 $\mu\text{m}$ 厚)	
未粉碎粉末(基準)	3.5	100.0	100.0	12.0
粉末-1	3.0	98.3	104.5	11.3
粉末-2	2.5	97.6	105.9	9.4
粉末-3	2.0	97.0	109.2	8.0
未粉碎粉末(比較例)	2.5	89.2	91.5	9.6

ただし、強度については粉体・膜それぞれ粒径3.5  $\mu\text{m}$ の粉碎前の発光強度で規格化

【0042】発光強度は、蛍光体を深さ1mmのホルダに充填し、真空中で波長146nmの真空紫外線を照射して測定した。さらに、これら蛍光体粉末を印刷法により20 $\mu\text{m}$ 厚さ（平均）の膜にし、膜の発光強度、および膜透過率を測定した。以上の結果（発光相対強度については、未粉碎の粒径3.5  $\mu\text{m}$ の蛍光体粉末を基準とした換算値で）を表1にまとめて示した。

【0043】更に、低温（1000℃付近）で、初めから2.5  $\mu\text{m}$ と小粒子に粉碎することなく作製した比較例の未粉碎粉末についても、上記同様に粉体の発光強度、成膜後の発光強度、及び透過率を測定した。結果を表1に示した。上記表1に示すように発光強度は、粉碎を行う前に比較して本発明による製造方法（粉末1乃至粉末3）では3%程度であるが相対強度が減少した。しかし、膜における発光強度は粒径が小さくなるほど数%向上し、加えて粒径が小さいほど膜透過率は減少している。これは、小粒径化することにより蛍光体粉末の充填

20

※強度、及び透過率ともに低い値であった。これは、粒径3.5  $\mu\text{m}$ の粉末と比べて発光相対強度がかなり低くなっているため、成膜したとき充填密度を高められるがこの充填密度を高める効果が十分に発揮されないことによるとと思われる。上記した傾向は、緑色蛍光体（ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ ）や赤色蛍光体（ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ）でも同様であった。

【0045】（実施例2）第一の工程（合成過程）の効果を確認するために、従来の青色蛍光体と、合成する際の焼成温度を上げて（1700℃、1800℃）作製した蛍光体粉末をボールミルを用いてそれぞれ平均粒径2  $\mu\text{m}$ まで粉碎し、粉末および膜の発光強度と、膜透過率を測定した。蛍光体、膜の作成方法および測定方法は、前記実施例1で説明したとおりである。

【0046】作製した蛍光体の発光強度および20  $\mu\text{m}$ 厚さの膜の発光強度と膜透過率を下記表2に示す。なお、発光相対強度については、未粉碎の粒径3.5  $\mu\text{m}$ の蛍光体粉末を基準とした換算値で表してある。

【0047】

【表2】

合成時の 焼成温度	粉碎前				粉碎後			
	二次粒子の 粒径( $\mu\text{m}$ )	発光強度		透過率(%)	二次粒子の 粒径( $\mu\text{m}$ )	発光強度		透過率(%)
		粉体	膜(20 $\mu\text{m}$ 厚)			粉体	膜(20 $\mu\text{m}$ 厚)	
1500	3.5	100.0	100.0	12.0	2.0	97.0	109.2	8.0
1700	5.0	110.1	102.6	15.3	2.0	103.9	116.7	8.3
1800	7.0	117.6	103.1	17.2	2.0	106.8	119.3	8.2

ただし、強度については粉体・膜それぞれ粒径3.5  $\mu\text{m}$ の粉碎前の発光強度で規格化

【0048】発光強度は、本発明による製造方法では、第一の工程（合成）の段階で粒径が大きいほど、すなわち焼成温度が高いほど第二の工程で得られる粉体の発光強度は高く、第二の工程（小粒化）を経た段階では発光強度は粉碎前と比較してそれぞれ数%減少しているに過ぎない。そして、膜評価では10数%向上していた。これらのことは、粉碎の工程を経ることで結晶欠陥が生じ発光強度は粉碎前と比較して若干減少するが、焼成温度の高い蛍光体は粉碎前の結晶性が非常に良好なために粉

50

砕しても3.5  $\mu\text{m}$ の大粒径の粉末よりも数%向上することを示している。

【0049】なお、蛍光体の膜特性は、前記実施例1でも説明したように粒径の効果のために充填率または反射層が増加して反射率が上がり、蛍光体膜の発光取り出し効率が非常に高くなっていると考えられる。この傾向は、緑色蛍光体（ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ ）や赤色蛍光体（ $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ）でも同様であった。

【0050】（実施例3）本発明による蛍光体の塗布方



法の効果を確認するために、エチルセルロース濃度を増加させた蛍光体インクを微細ノズルから吐出させ背面板の隔壁内に充填し前記実施の形態に基づいてPDPを作製した。蛍光体インクの粘度はエチルセルロース濃度により、30～50000cpsの範囲で調整した。こうして得られたPDPの輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )を図3に示す。粘度が高い蛍光体インクを用いて塗布したもののほどパネル輝度は上がるが、5000cpsでは飽和しそれ以上粘度を高くしても効果は得られなかった。

【0051】また、得られた蛍光体膜を断面SEM写真で観察したところ、50cpsの粘度の蛍光体インクを用いて塗布した場合は最上層に非常に細かい蛍光体粉末が積層しているが、粘度が上がるほどこの傾向は見られなくなり、5000cpsでは粒径による局在は観察されなかった。粘度の低い蛍光体インクを用いて塗布したパネルの輝度が低かったのは、非常に小さい粒径の蛍光体が膜の最上層を覆っており、比表面積の大きい微小粒子は粉碎時に表面の結晶欠陥を多く有するために蛍光体の量子効率が低下していることによると考えられる。蛍光体インクの粘度を高くすることで粉碎によるダメージの影響を抑え、反射率の高い効果を引き出すことにより、パネル輝度の高い良好な特性が得られた。

【0052】

【発明の効果】以上のように本発明の蛍光体の製造方法\*

\*で作製した蛍光体では、粒径が小さいために形成される蛍光体膜の膜反射率が高く、これを用いたプラズマディスプレイパネルによれば、発生した可視光をパネル全面に有効に取り出すことが可能となり、輝度および発光効率の高いプラズマディスプレイパネルが実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態に係る交流面放電型プラズマディスプレイパネルの概略断面図である。

【図2】蛍光体層19を形成する際に用いるインキ塗布装置30の概略構成図である。

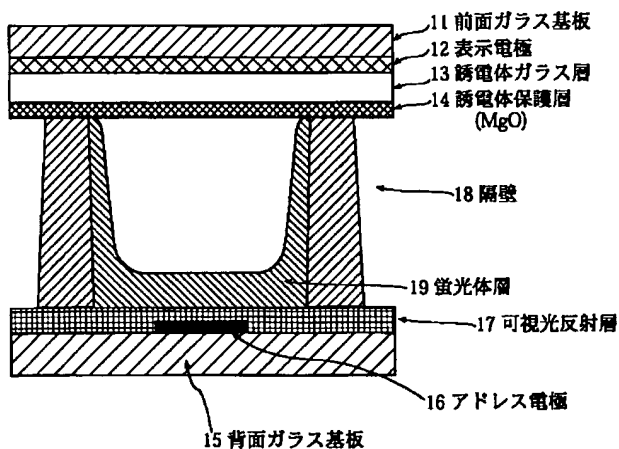
【図3】本発明の実施例におけるPDPの発光強度の蛍光体ベースト粘度依存性を示す図である。

【図4】従来の交流面放電型プラズマディスプレイパネルの概略断面図である。

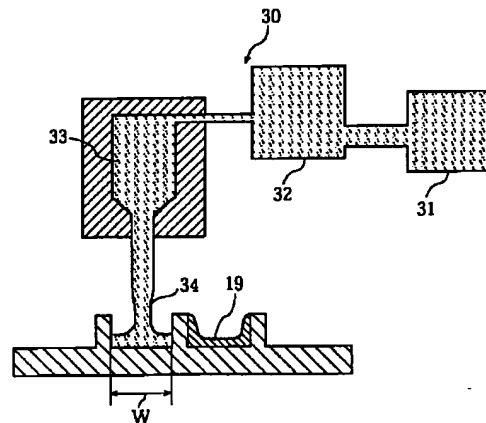
【符号の説明】

- 11 前面ガラス基板（フロントカバープレート）
- 12 表示電極
- 13 誘電体ガラス層
- 14 誘電体保護層（ $\text{MgO}$ ）
- 15 背面ガラス基板（バックプレート）
- 16 アドレス電極
- 17 可視光反射層
- 18 隔壁
- 19 蛍光体層

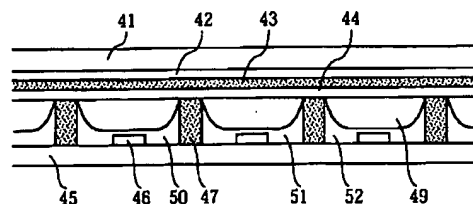
【図1】



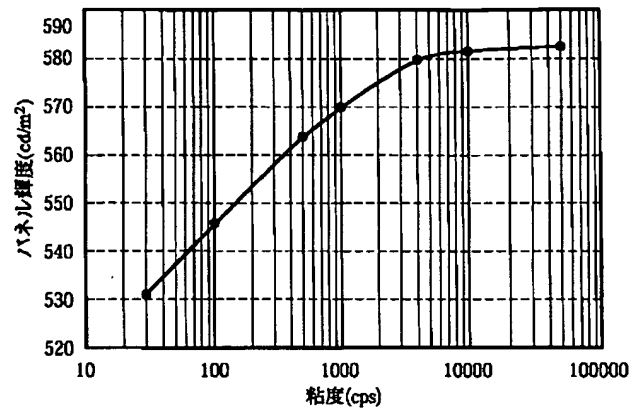
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)	
G 0 9 F	9/313	G 0 9 F	9/313	Z
H 0 1 J	9/227	H 0 1 J	9/227	E
	11/00		11/00	K
	11/02		11/02	B

F ターム (参考) 4H001 CA06 CF02 XA05 XA08 XA12  
 XA13 XA14 XA30 XA39 XA56  
 XA64 YA25 YA63  
 5C028 FF16 HH14  
 5C040 FA01 FA02 GG08 GG09 JA13  
 KB02 MA03  
 5C094 AA10 AA22 BA12 BA31 CA19  
 CA24 EB02 EC04 FB02 FB20  
 GB10 JA01 JA08